









## Radiation-sensitive recording material for the production of waterless offset printing plates

**Patent number:** EP1031413  
**Publication date:** 2000-08-30  
**Inventor:** GRIES WILLI-KURT DR DIPL-CHEM (DE);  
SCHLOSSER HANS-JOACHIM DR (DE)  
**Applicant:** AGFA GEVAERT AG (DE)  
**Classification:**  
- international: B41C1/10  
- european: B41C1/10A  
**Application number:** EP20000103354 20000222  
**Priority number(s):** DE19991008528 19990226

### Also published as:

 US6576399 (B1)  
 EP1031413 (A3)  
 DE19908528 (A1)  
 EP1031413 (B1)

### Cited documents:

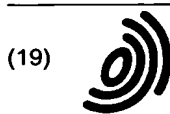
 EP0897795  
 WO9831550  
 US4861698  
 EP0764522

### Abstract of EP1031413

An infrared-sensitive recording medium comprises in sequence: (a) a support; (b) a primer layer comprising a mixture of an unmodified epoxy resin (I), a functionalized polymer (II) and a crosslinking agent that reacts with (I) and (II); (c) an infrared-sensitive layer; and (d) a silicone layer. An Independent claim is also included for a process for producing a plate for waterless offset printing, comprising irradiating the recording medium imagewise with infrared radiation (preferably laser radiation) and removing ablated material with water or an aqueous solution.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 031 413 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**28.04.2004 Patentblatt 2004/18**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **B41C 1/10**

(21) Anmeldenummer: **00103354.7**

(22) Anmeldetag: **22.02.2000**

(54) **Strahlungsempfindliches Aufzeichnungsmaterial zur Herstellung von  
Wasserlos-Offsetdruckplatten**

Radiation-sensitive recording material for the production of waterless offset printing plates

Matériau d'enregistrement sensible aux radiations pour la fabrication de plaques d'impression offset  
sans eau

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE FR GB**

(30) Priorität: **26.02.1999 DE 19908528**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**30.08.2000 Patentblatt 2000/35**

(73) Patentinhaber: **AGFA-GEVAERT**  
**2640 Mortsel (BE)**

(72) Erfinder:

- **Gries, Willi-Kurt, Dr. Dipl.-Chem.**  
**55252 Mainz-Kastel (DE)**
- **Schlosser, Hans-Joachim, Dr.**  
**65207 Wiesbaden (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

**EP-A- 0 764 522**  
**WO-A-98/31550**

**EP-A- 0 897 795**  
**US-A- 4 861 698**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein mit IR-Strahlung digital bebildbares Aufzeichnungsmaterial mit - in dieser Reihenfolge - einem Aluminiumträger, einer Grundierschicht, einer Infrarot-Strahlung absorbierenden Schicht und einer Silikonschicht. Außerdem betrifft sie ein Verfahren zur Herstellung einer Druckplatte für den wasserlosen Offsetdruck aus dem Aufzeichnungsmaterial.

[0002] Aufzeichnungsmaterialien, aus denen sich Wasserlos-Offsetdruckplatten herstellen lassen, sind bereits bekannt. So ist in der DE-B 25 12 038 (= CA 1 050 805) ein negativ arbeitendes Material beschrieben mit einem Druckfarbe annehmenden Träger, einer Schicht, die Laserenergie absorbierende Teilchen, Nitrocellulose, ein vernetzbares Harz und ein Vernetzungsmittel enthält, sowie einer Druckfarbe abstoßenden Silikonschicht. Bei der Laserbestrahlung wird die absorbierende Schicht in den bestrahlten Bereichen zerstört, so daß die darüber liegende Silikonschicht dort ihren Halt verliert und zusammen mit den Resten der absorbierenden Schicht mit einem organischen Lösemittel entfernt werden kann. Anschließend wird die entwickelte Platte auf etwa 200 °C erhitzt, um das vernetzbare Harz zu härten und auf diese Weise die Haftung der Silikonschicht in den nicht bestrahlten Bereichen zu verbessern. In der DE-B ist auch eine Isolierschicht aus einem oleophilen oder farbannehmenden Harz erwähnt, die zwischen einem stark wärmeleitenden metallischen Träger und der IR-absorbierenden Schicht angeordnet sein kann. Gemäß der DE-B ist die Art des Harzes nicht wesentlich. Es können irgendwelche oleophilen Harze verwendet werden, die auf dem Gebiet des Flachdrucks üblich sind. Erwähnt sind Phenol- und Cresol-Formaldehyl-Harze, Vinylharze, Alkydharze, Polyesterharze, Polyamide, Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid (PVC), Polyvinylidenchlorid (PVDC), Polystyrol und Polyethylen. Die Haltbarkeit der Platte beim Drucken ohne Feuchtmittel sowie die damit erreichbare Druckauflage ist jedoch trotz der thermischen Härtung der IR-absorbierenden Schicht unzureichend.

[0003] In der EP-A 0 802 067 ist ein Aufzeichnungsmaterial zur Herstellung von Wasserlos-Offsetdruckplatten beschrieben, das einen Träger, eine hitzeisolierende und eine hitzeempfindliche Schicht sowie eine Druckfarbe abstoßende Deckschicht umfaßt. Das Material zeichnet sich dadurch aus, daß die hitzeisolierende, die hitzeempfindliche Schicht und das aus beiden Schichten gebildete Laminat jeweils einen anfänglichen E-Modul von 5 bis 100 kgf/mm<sup>2</sup> und eine 5 % Zugspannung (5 % stress) von 0,05 bis 5 kgf/mm<sup>2</sup> aufweisen (kgf = kg force = kp). Als Träger wird beispielsweise eine entfettete 0,24 mm dicke Aluminiumfolie verwendet. Die hitzeisolierende Schicht kann hergestellt werden durch Auftragen eines Gemisches aus Polyurethanharz, blockiertem Isocyanat, Epoxy-Phenol-Harnstoff-Harz, Dibutylzinn-diacetat, Victoriapurpur BOH Naphthalinsulfonsäure in Dimethylformamid auf den Träger und anschließendes Trocknen. Das Gewicht der isolierenden Schicht liegt dann bei 5 g/m<sup>2</sup>. Auf die getrocknete Schicht kann dann ein Gemisch aus Nitrocellulose, Ruß, Polyurethan, modifiziertem Epoxyharz, Epoxy-acrylat und Diethylentriamin in Methyl-isobutyl-keton aufgetragen und anschließend 1 min lang getrocknet (Schichtgewicht: 2 g/m<sup>2</sup>) werden. Die Deckschicht besteht aus einem RTV-2 Silikonkautschuk vom Additionstyp.

[0004] In der EP-A 763 424 ist ein Verfahren zur Herstellung einer wasserlos druckenden Offsetdruckplatte offenbart, bei dem ein Material verwendet wird, das einen Träger, eine Schicht, die Laserstrahlen in Wärme umwandelt, und eine Schicht, die Druckfarbe abstoßt, umfaßt. Zwischen dem Träger und der Schicht, die Laserstrahlen absorbiert, kann noch eine weitere Schicht angeordnet sein, die beispielsweise eine verbesserte Annahme der Druckfarbe bewirkt. Diese Schicht besteht insbesondere aus organischen Polymeren, insbesondere aus Acryl-, Methacryl-, Styrol- oder Vinylester-Polymeren, aus Polyester oder Polyurethanen.

[0005] Das mit IR-Laserstrahlen digital bebildbare Aufzeichnungsmaterial für Wasserlos-Offsetdruckplatten gemäß der EP-A 764 522 umfaßt einen Träger, eine IR-absorbierende Schicht und eine darüber liegende Silikonschicht. Zwischen Träger und IR-absorbierender Schicht kann noch eine Grundierschicht vorhanden sein. Sie enthält keine IR-absorbierenden Rußpartikel, sondern andere Pigmente oder Farbstoffe, die das durch Laserbestrahlung erzeugte Bild deutlicher hervortreten lassen. Darüber hinaus vermindert sie den Abfluß von Wärme aus der IR-absorbierenden Schicht in den Träger.

[0006] Das in der EP-A 755 781 beschriebene Aufzeichnungsmaterial für Wasserlos-Offsetdruckplatten umfaßt eine dünne Metallschicht, die IR-Laserstrahlen absorbiert und dabei ablatiert wird.

[0007] In der WO 97/00175 ist ein Aufzeichnungsmaterial für wasserlos druckende Offsetplatten offenbart, das einen oleophilen Träger, eine IR-Strahlung absorbierende, vorzugsweise oleophile Schicht und eine vorzugsweise oleophobe Deckschicht, die durch IR-Strahlung ablatiert wird, enthält.

[0008] Es bestand daher die Aufgabe, ein digital mit IR-Strahlung bebildbares Aufzeichnungsmaterial für die Herstellung von Wasserlos-Offsetdruckplatten zur Verfügung zu stellen, das gegenüber dem bekannten Material auch ohne spezielle thermische Behandlung nach der Bestrahlung eine wesentlich verbesserte Haltbarkeit aufweist und eine hohe Druckauflage zuläßt. Einerseits sollen die nichtbestrahlten Bereiche der IR-strahlungsempfindlichen Schicht so gut an dem Träger haften, daß sie auch bei einer mechanisch - z.B. durch Bürsten - unterstützten Entwicklung nicht abgelöst werden. Andererseits sollen die von der IR-Strahlung getroffenen Bereiche möglichst wenig an dem Träger haften, damit sie leicht und schnell entfernt werden können. Zwischen diesen beiden Forderungen muß ein Optimum gefunden werden. Die Empfindlichkeit des Aufzeichnungsmaterials gegenüber Strahlung im IR-Bereich soll möglichst

hoch sein und es soll eine hohe Thermoisolation erreicht werden, damit möglichst wenig von der bildmäßig einwirkenden IR-Strahlungsenergie an den Träger abgegeben wird.

[0009] Die Aufgabe wurde gelöst, indem man für die Grundierschicht eine Mischung aus einem nichtmodifizierten Epoxidharz mit einem weiteren organischen Polymer und einem Vernetzer verwendete.

5 [0010] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein mit IR-Strahlung digital bebildertes Aufzeichnungsmaterial mit - in dieser Reihenfolge - einem Träger, einer Grundierschicht, einer IR-absorbierenden Schicht und einer Silikonschicht, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Grundierschicht eine Mischung enthält aus einem nichtmodifizierten Epoxidharz, einem weiteren organischen Polymer, das funktionelle Gruppen aufweist, und einem Vernetzer, der mit dem nichtmodifizierten Epoxidharz und den funktionellen Gruppen des organischen Polymers reagiert.

10 [0011] Das nichtmodifizierte Epoxidharz weist neben sekundären Hydroxygruppen und restlichen Epoxidgruppen keine weiteren reaktiven Gruppen auf, insbesondere keine Ester-, Acetal- oder Carboxy-Gruppen. In der Regel enthält es auch keine Kohlenstoffketten mit mehr als drei aliphatischen Kohlenstoffatomen. Ein besonders geeignetes nichtmodifiziertes Epoxidharz auf der Basis von Epichlorhydrin und Bis-phenol-propan (= Bisphenol-A) ist beispielsweise unter der Bezeichnung ®Beckopox von Vianova Resins GmbH & Co. KG erhältlich. Der Gesamtanteil der nichtmodifizierten Epoxidharze beträgt allgemein 0,5 bis 95,0 Gew.-%, bevorzugt 2,0 bis 80,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 5,0 bis 70,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der Grundierschicht. Das Gewichtsverhältnis von nichtmodifizierten Epoxidharzen zu den weiteren organischen Polymeren mit funktionellen Gruppen liegt vorteilhaft im Bereich von 1 : 36 bis 89 : 1, insbesondere im Bereich von 1 : 8 bis 8 : 1.

20 [0012] Die funktionellen Gruppen des weiteren organischen Polymers sind bevorzugt Hydroxy- und/oder Carboxygruppen. Dieses Polymer enthält, anders als das nichtmodifizierte Epoxidharz, allgemein Ketten aus mehr als 3, insbesondere mehr als 12, aliphatischen Kohlenstoffatomen. Es kann beispielsweise ein VinylPolymer mit einer Hauptkette aus vielen (d.h. 20 oder mehr) aliphatischen Kohlenstoffatomen sein oder ein Polymer, das seiten- oder endständig aliphatische Reste mit mehr als 8, insbesondere auch mehr als 12 Kohlenstoffatomen in einer Kette enthält. Besonders geeignete funktionelle Gruppen aufweisende organische Polymere sind fettsäuremodifizierte, offen- oder lufttrocknende Epoxidharze, insbesondere Epoxidharze auf der Basis von Bisphenol-A, erhältlich unter der Bezeichnung ®Duroxyn von Vianova Resins GmbH & Co. KG, acetalisierte Polyvinylalkohole, speziell Polyvinylbutyrale (z.B. ®Mowital B der Clariant GmbH), oder Hydroxygruppen enthaltende Acrylharze (z.B. ®Macrynal der Vianova GmbH & Co. KG). Allgemein wird die Modifizierung der Epoxidharze erreicht durch Veresterung mit einer langkettigen, gesättigten oder ungesättigten ( $C_{12}$ - $C_{26}$ ) Fettsäure oder einem Gemisch solcher Fettsäuren. Der Anteil der Fettsäuremodifizierung beträgt allgemein 20 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des fettsäuremodifizierten Epoxidharzes.

30 [0013] Der Träger besteht allgemein aus Metall oder einer Metall-Legierung. Ein bevorzugter Träger dieser Art ist eine entfettete, walzblank oder in einfachen Verfahren (beispielsweise durch Beizen oder Naßbürsten) vorbehandelte Platte oder Folie aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung. In aufwendigen Verfahren elektrochemisch vorbehandelte Aluminiumträger sind für das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial in keinem Fall erforderlich. Eine chemische Vorbehandlung, beispielsweise mit Silan-Haftvermittlern, ist jedoch möglich. Die Grundierschicht bewirkt nicht nur eine verbesserte Haftung, sondern gleichzeitig auch eine besonders hohe Thermoisolation.

35 [0014] Die Grundierschicht bewirkt eine dauerhafte und feste Verankerung der darüberliegenden IR-strahlungsempfindlichen Schicht auf dem metallischen Träger. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Grundierschicht ferner einen Härter bzw. Vernetzer. Das sind allgemein polyfunktionelle, niedermolekulare Verbindungen, die mit den reaktiven Gruppen, insbesondere den Hydroxygruppen, des nichtmodifizierten Epoxidharzes und des organischen Polymers reagieren können. Besonders geeignet sind Formaldehyd-Addukte, die von Harnstoff, Melamin oder Benzoguanamin abgeleitet sind, sowie vollständig oder teilweise veretherte Formaldehyd-Amin-Addukte. Hierzu gehören insbesondere teilweise oder vollständig mit Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol veretherte Melamin-Formaldehyd-Addukte. Diese sind erhältlich unter der Bezeichnung ®Maprenal von der Vianova Resins GmbH oder unter der Bezeichnung ®Cymel von Cytec. Geeignet sind ferner Polyisocyanate sowie aliphatische oder aromatische Polyamine. Der Anteil des Vernetzers beträgt vorteilhaft 5 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der Schicht. Der Härter bzw. Vernetzer kann gegebenenfalls auch mit dem funktionelle Gruppen aufweisenden organischen Polymer reagieren. Die durch Vernetzung bewirkte Härtung erfolgt in der Regel in Gegenwart von organischen Säuren, insbesondere von Phosphorsäure-Derivaten oder von *para*-Toluolsulfonsäure. Der Anteil der Säure beträgt zweckmäßig 0,5 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der Primerschicht. Um die Grundierschicht gleichmäßiger auftragen zu können, enthält sie vorzugsweise feinverteilt auch noch Pigmente, insbesondere anorganische Pigmente, wie  $SiO_2$ -,  $Al_2O_3$ -,  $ZrO_2$ - oder  $TiO_2$ -Pigmente. Der mittlere Durchmesser der Pigmentpartikel beträgt allgemein weniger als 10  $\mu m$ , bevorzugt weniger als 1,0  $\mu m$ . In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind die Pigmentpartikel in dem fettsäuremodifizierten Epoxidharz vordispersiert. Der Anteil der Pigmente schließlich beträgt allgemein 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der Grundierschicht. Die Primerschicht kann schließlich noch die üblichen Additive enthalten, die eine gleichmäßigeren Schichtverlauf bewirken

(sogenannte Verlaufsmittel) oder dazu beitragen, so daß sich die Schicht leichter auftragen läßt. Zu nennen sind beispielsweise Silikonöle, die erhältlich sind unter der Bezeichnung ®Edaplan, daneben oberflächenaktive Mittel und/oder Haftvermittler. Der Anteil der Additive beträgt allgemein nicht mehr als 10 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der Grundierschicht. Vernetzer, Pigmente und Additive haben in der Regel zusammen einen Anteil von bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht. Das Gewicht der Grundierschicht beträgt allgemein 0,5 bis 10,0 g/m<sup>2</sup>, bevorzugt 1,0 bis 5,0 g/m<sup>2</sup>, besonders bevorzugt 2,0 bis 4,0 g/m<sup>2</sup>.

**[0015]** Die in der IR-absorbierenden Schicht gegebenenfalls enthaltenen Pigmente oder Farbstoffe absorbieren insbesondere Laserstrahlen mit einer Wellenlänge im infraroten Bereich (speziell im Bereich von 700 bis 1200 nm). Zu den Pigmenten soll hier auch Ruß gezählt werden. Geeignete IR-Absorber sind genannt bei J. Fabian et al., Chem. Rev. 92 [1992] 1197. Geeignet sind ferner Pigmente, die Metalle, Metalloxide, Metallsulfide, Metallcarbid- oder ähnliche Metallverbindungen enthalten. Bevorzugt sind feinverteilte metallische Elemente der III. bis V. Hauptgruppe sowie der I., II. und IV. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems, wie Mg, Al, Bi, Sn, In, Zn, Ti, Cr, Mo, W, Co, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zr oder Te. Geeignet als IR-absorbierende Komponente sind ferner Metall-Phthalocyanin-Verbindungen, Anthrachinone, Polythiophene, Polyaniline, Polyacetylene, Polyphenylene, Polyphenylensulfide und Polypyrrole. Um die Auflösung nicht unnötig zu verschlechtern, sollten die absorbierenden Pigmentteilchen einen mittleren Durchmesser von möglichst nicht mehr als 30 µm haben. Der Anteil der IR-absorbierenden Komponente beträgt allgemein 2 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 57 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der Schicht. Die IR-absorbierende Schicht enthält ferner mindestens ein polymeres, organisches Bindemittel. Besonders vorteilhaft sind Bindemittel, die sich bei Einwirkung von Wärme von selbst zersetzen. Zu diesen selbst-oxidierenden Bindemitteln gehört insbesondere die Nitrocellulose. Daneben sind auch nicht selbst-oxidierende Polymere verwendbar, die thermisch induziert indirekt unter Bildung gasförmiger oder flüchtiger Spaltprodukte zerfallen. Beispiele hierfür sind Celluloseether und -ester (wie Ethylcellulose und Celluloseacetat), (Meth)acrylat-Polymere und -Copolymere (wie Poly(methylmethacrylat), Poly(butylacrylat), Poly(2-hydroxy-ethyl-methacrylat), Laurylacrylat/Methacrylsäure-Copolymere), Polystyrol, Poly(methyl-styrol), Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymere, Vinylidenchlorid/Acrylnitril-Copolymere, Polyurethane, Polycarbonate, Polysulfone, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon. Die direkt oder indirekt thermisch zersetzbaren Polymere sind nicht in jedem Fall erforderlich, so daß auch andere filmbildende Polymere verwendet werden können. Dies gilt dann, wenn die IR-absorbierende Komponente bei Bestrahlung bereits ausreichend flüchtige Produkte bildet. Ruß beispielsweise verbrennt, wenn IR-Laserstrahlen darauf auftreffen und liefert dementsprechend gasförmige Verbrennungsprodukte. Der Einsatz erfolgt dabei entweder in Kombination mit den thermisch zersetzbaren Materialien oder alleine. Der Anteil der Bindemittel beträgt allgemein etwa 10 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der Schicht.

**[0016]** Zusätzlich kann die Schicht noch Verbindungen enthalten, die das Bindemittel vernetzen. Die Art der Vernetzer richtet sich dabei nach der chemischen Funktionalität des Bindemittels (S. Paul, Crosslinking Chemistry of Surface Coatings in Comprehensive Polymer Science Band 6, Kap. 6, Seite 149). Nitrocellulose läßt sich beispielsweise mit einem Melamin oder einem Di-, Tri- oder Polyisocyanat vernetzen und damit härten. Der Anteil des oder der Vernetzer beträgt allgemein 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der Schicht.

**[0017]** Die IR-absorbierende Schicht kann darüber hinaus noch Verbindungen enthalten, die unter der Einwirkung von Wärme und/oder IR-Strahlen oder chemisch induziert zerfallen und dabei chemisch aktive Spezies (insbesondere Säuren) bilden, die wiederum eine Spaltung oder Zersetzung des polymeren, organischen Bindemittels bewirken. Dabei entstehen wiederum flüchtige Spaltungs- oder Zersetzungsprodukte. Bindemittel, die *tert.*-Butoxycarbonylgruppen enthalten, liefern beispielsweise CO<sub>2</sub> und Isobuten, wenn Säure darauf einwirkt. Ferner kann die Schicht Verbindungen enthalten, die niedermolekulare, gasförmige oder zumindest flüchtige Spaltprodukte bilden (Encycl. Polym. Sci. Eng., Vol. 2, Seite 434). Beispiele für solche Verbindungen sind Diazoniumsalze, Azide, Bicarbonate, und Azobicarbonat. Die IR-absorbierende Schicht kann darüber hinaus Stabilisatoren zur Erhöhung der Lagerfähigkeit, Weichmacher, Katalysatoren zur Initiierung der Vernetzungsreaktion, Mattierungsmittel, zusätzliche Farbstoffe, Tenside, Verlaufsmittel oder andere Hilfsstoffe zur Verbesserung von Haltbarkeit, Verarbeitung oder reprographischer Qualität enthalten. Der Anteil dieser Additive beträgt allgemein 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der Schicht. Das Gewicht der IR-absorbierenden Schicht insgesamt beträgt allgemein 0,1 bis 4,0 g/m<sup>2</sup>, bevorzugt 0,2 bis 3,0 g/m<sup>2</sup>, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 g/m<sup>2</sup>.

**[0018]** Für die auf der IR-absorbierenden Schicht befindliche Silikonschicht eignet sich grundsätzlich jeder Silikonkautschuk, der ausreichend farbabweisend ist, um ein Drucken ohne Feuchtwasser zu erlauben. Unter der Bezeichnung "Silikonkautschuk" soll hier entsprechend der Definition von Noll, "Chemie und Technologie der Silikone", Verlag Chemie, 1968, Seite 332, ein hochmolekulares, im wesentlichen lineares Diorganopolysiloxan verstanden werden. Für die vernetzten oder vulkanisierten Produkte wird dagegen die Bezeichnung "Silikongummi" verwendet. In jedem Fall wird eine Silikonkautschuklösung auf die strahlungsempfindliche Schicht aufgebracht, getrocknet und dabei vernetzt. Als Lösemittel eignen sich beispielsweise Isoparaffin-Gemische (z.B. ®Isopar von Exxon) oder Ketone, wie Butanon.

**[0019]** Die Silikonkautschuke können Ein- oder Mehrkomponentenkautschuke sein. Beispiele dafür sind in den DE-A 23 50 211, 23 57 871 und 23 59 102 zu finden. Bevorzugt sind Kondensations-Silikonkautschuke, beispielsweise Einkomponenten-Silikonkautschuke (RTV-1). Sie basieren üblicherweise auf Polydimethylsiloxanen, die an den Enden Wasserstoffatome, Acetyl-, Oxim-, Alkoxy- oder Aminogruppen oder andere funktionelle Gruppen tragen. Die Methylgruppen in der Kette können durch andere Alkylgruppen, Halogenalkylgruppen oder unsubstituierte bzw. substituierte Arylgruppen ersetzt sein. Die endständigen funktionellen Gruppen sind leicht hydrolysierbar und härten in Gegenwart von Feuchtigkeit in einer Zeitspanne von einigen Minuten bis zu wenigen Stunden aus.

**[0020]** Die Mehrkomponenten-Silikonkautschuke sind durch Addition oder Kondensation vernetzbar. Die additionsvernetzbaaren Typen enthalten im allgemeinen zwei verschiedene Polysiloxane. Das eine Polysiloxan ist in einem Anteil von 70 bis 99 Gew.-% vorhanden und besitzt Alkylengruppen (speziell: Vinylgruppen), die an Siliciumatome der Hauptkette gebunden sind. Das andere ist in einem Anteil von 1 bis 10 Gew.-% vorhanden. Darin sind Wasserstoffatome direkt an Siliciumatome gebunden. Die Additionsreaktion erfolgt dann in Gegenwart von etwa 0,0005 bis 0,002 Gew.-% eines Platinkatalysators bei Temperaturen von mehr als 50 °C. Mehrkomponenten-Silikonkautschuke haben den Vorteil, daß sie bei höherer Temperatur (etwa 100 °C) sehr schnell vernetzen. Die Zeit, in denen sie sich verarbeiten lassen, die sogenannte "Topfzeit", ist dagegen häufig relativ kurz.

**[0021]** Die durch Kondensation vernetzbaren Gemische enthalten Diorganopolysiloxane mit reaktionsfähigen Endgruppen, wie Hydroxy- oder Acetoxygruppen. Diese werden mit Silanen oder Oligosiloxanen in Gegenwart von Katalysatoren vernetzt.

**[0022]** Die Vernetzer haben einen Anteil von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Silikonschicht. Die Katalysatoren haben einen Anteil von 0,01 bis 6 Gew.-%, wiederum bezogen auf das Gesamtgewicht der Silikonschicht. Auch diese Kombinationen reagieren relativ schnell und haben daher nur eine begrenzte Topfzeit.

**[0023]** Die Silikonschicht kann noch weitere Komponenten enthalten. Diese können zu einer zusätzlichen Vernetzung, einer besseren Haftung, einer mechanischen Verstärkung oder zur Einfärbung dienen. Die weiteren Komponenten haben einen Anteil von nicht mehr als 10 Gew.-%, bevorzugt nicht mehr als 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Silikonschicht.

**[0024]** Ein bevorzugtes Gemisch besteht aus hydroxyterminierten Polydimethylsiloxanen, einer Silan-Vernetzungskomponente (insbesondere einem tetra- oder trifunktionellen Alkoxy-, Acetoxy-, Amido-, Amino-, Aminoxy-, Ketoxim- oder Enoxysilan), einem Vernetzungskatalysator (insbesondere einer Organozinn- oder einer Organotitan-Verbindung) und gegebenenfalls weiteren Komponenten (insbesondere Organopolysiloxanverbindungen mit Si-H-Bindungen, Silane mit hafterverbessernden Eigenschaften, Reaktionsverzögerer, Füllstoffe und/oder Farbstoffe). Die genannten Silan-Vernetzungskomponenten und die bei der Vernetzung auftretenden Reaktionen sind von J. J. Lebrun und H. Porte in "Comprehensive Polymer Science", Vol. 5 [1989] 593 - 609, beschrieben.

**[0025]** Die Silikonkautschuke werden nach dem Aufbringen als Schicht in bekannter Weise durch Feuchtigkeitseinwirkung oder aus sich heraus bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur zu einem in organischen Lösemitteln im wesentlichen unlöslichen Silikongummi vernetzt. Das Gewicht der fertigen Silikonschicht beträgt im allgemeinen 1,0 bis 5,0, bevorzugt von 1,2 bis 3,5, besonders bevorzugt 1,5 bis 3,0 g/m<sup>2</sup>.

**[0026]** Um das Aufzeichnungsmaterial während der Lagerung vor mechanischen und/oder chemischen Einflüssen zu schützen, kann eine Kunststoffolie auf die Silikonschicht aufkaschiert sein. Besonders geeignet sind Polyethylenfolien. Vor dem bildmäßigen Bestrahlen wird die Folie wieder abgezogen.

**[0027]** Hergestellt wird das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial nach üblichen und dem Fachmann an sich bekannten Verfahren. Die Bestandteile der Primerschicht werden dabei allgemein in einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch gelöst oder dispergiert und auf den gegebenenfalls vorbehandelten Träger aufgebracht. Geeignete organische Lösemittel sind Ketone, wie Butanon (= Methyl ethylketon) oder Cyclohexanon, Ether, wie Tetrahydrofuran, (Poly-)Glykolether und Glykol-ether-ester, wie Ethylenglykol-monomethylether oder -monoethylether, Propylenglykol-monomethylether oder -monoethylether, Propylenglykol-monomethylether-acetat, Diethylenglykol-monoethylether oder Triethylenglykolmonomethylether, oder Ester, wie Ethyllactat oder Butyllactat, aber auch Kohlenwasserstoffe, wie Xylol oder Solvent-Naphtha. Das Beschichten selbst kann durch Aufgießen, Aufschleudern oder nach ähnlichen bekannten Verfahren erfolgen. Anschließend wird das Lösemittel durch Trocknen entfernt. Dazu wird das Material zweckmäßig für 1 bis 3 min auf eine Temperatur im Bereich von 80 bis 130 °C erhitzt. Durch das Erhitzen wird gleichzeitig die Vernetzungsreaktion beschleunigt.

**[0028]** In analoger Weise werden die Bestandteile der IR-strahlungsempfindlichen Schicht in einem organischen Lösemittel oder Lösemittelgemisch gelöst oder dispergiert. Die Lösung oder Dispersion wird dann auf die Primerschicht aufgebracht und getrocknet. Die Trocknungsbedingungen können wie bei der Herstellung der Primerschicht gewählt werden.

**[0029]** Auf die IR-strahlungsempfindliche Schicht wird dann, wie bereits beschrieben, die Silikonkautschukschicht aufgebracht, getrocknet und dabei vernetzt. Geeignete Trocknungsbedingungen sind beispielsweise 1 min bei 120 °C.

**[0030]** Die bildmäßige Bestrahlung des Aufzeichnungsmaterials erfolgt in der Regel durch Bestrahlen mit Strahlung einer Wellenlänge von etwa 700 bis 1100 nm, also mit IR-Strahlung. Die Bebilderung erfolgt allgemein digital, d.h.

ohne Filmvorlage, in einer geeigneten Bestrahlungsvorrichtung. Die Vorrichtung ist beispielsweise ein Innen- oder Außentrommelbelichter oder ein Flachbettbelichter. Als Strahlungsquellen dienen IR-Laserdioden, YAG-Laser, insbesondere Nd-YAG-Laser, oder ähnliche. In den belichteten Bereichen wird die strahlungsempfindliche Schicht zersetzt (in der Regel unter Bildung von gasförmigen Zersetzungsprodukten), so daß die darüber liegende Silikonschicht dort nicht mehr fest verankert ist. Die Silikonschicht selbst absorbiert praktisch keine IR-Strahlung und ist daher als solche nicht durch IR-Strahlung ablatierbar. Anschließend wird das bestrahlte Aufzeichnungsmaterial in einer für Wasserlos-Druckplatten üblichen und bekannten Vorrichtung mit Wasser oder einer wäßrigen Lösung behandelt. Zweckmäßigerweise wird dieser Vorgang durch Bürsten oder auf andere Weise mechanisch unterstützt. Dabei wird die Silikonschicht in den von der IR-Strahlung getroffenen Bereichen entfernt. Auf das Vorquellen des bestrahlten Aufzeichnungsmaterials kann gegebenenfalls verzichtet werden. Die beim Entwickeln abgelösten Bestandteile der Silikonschicht lassen sich durch Filtration abtrennen. Es stellt sich also nicht das Problem der Entsorgung von mit Chemikalien belasteten, verbrauchten Entwicklerlösungen.

**[0031]** Die aus dem erfindungsgemäßen, negativ arbeitenden Aufzeichnungsmaterial hergestellten Druckformen für den wasserlosen Offsetdruck zeigen eine hohe Auflösung und erlauben gleichzeitig eine hohe Druckauflage.

**[0032]** Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Darin steht "Gt" für "Gewichtsteil(e)". Prozente sind Gewichtsprozent, soweit nicht anders angegeben.

#### Beispiele 1 bis 8:

**[0033]** Auf eine entfettete walzblankte Aluminiumplatte mit einer Dicke von 0,3 mm wurden die in Tabelle 1 (die Zahlenangaben darin sind Gt) beschriebenen Gemische aufgeschleudert. Die so aufgebrachte Beschichtung wurde dann 2 min im Umluftschrank bei 120 °C getrocknet.

**[0034]** Im Vergleichsbeispiel und in den Beispielen 1 bis 4 wurde auf die getrocknete Grundierschicht eine Mischung aus

56,7 g	@EFWEKO NC 118/2 der Degussa AG (Gemisch aus 18 % High Color Channel (HCC-)Ruß, 56 % Collodiumwolle (Dinitrocellulose), 22 % Weichmacher und 4 % Additiv); 20 %ige Dispersion in Ethylenglykol-monomethylether,
6,0 g	modifiziertes Siloxan/Glykol-Copolymer (@Edaplan LA 411 der Münzing Chemie GmbH, Heilbronn), 1 %ige Lösung in Butanon,
3,0 g	Polyisocyanat-Vernetzer (etwa 31 % NCO-Gruppen; @Desnodur VKS 20 F der Bayer AG), 20 %ige Lösung in Butanon,
164,26g	Butanon und
69,84g	Ethylenglykol-monomethylether (@Dowanol PMA von Dow Chemical)

aufgebracht und 2 min bei 120 °C im Umluftschrank getrocknet. Die IR-strahlungsempfindliche Schicht hatte danach ein Gewicht von 0,92 g/m<sup>2</sup>.

**[0035]** In den Beispielen 5 bis 8 wurde auf die Grundierschicht ein Gemisch aus

4,97	Nitrocellulose (enthält 18 % Dibutylphthalat als Weichmacher; Walsroder NC-Chips E 950 von Wolff Walsrode AG),
4,18	Polyisocyanat-Vernetzer (etwa 31 % NCO-Gruppen; @Desmodur VKS 20F der Bayer AG), 20 %ige Lösung in Butanon,
64,22	einer Dispersion aus 7,51 g LCF (Low Color Fumace)-Ruß (Spezialschwarz 100 von Degussa), 3,22 g Nitrocellulose (Walsroder NC-Chips E 950) und 53,4 g Ethylenglykol-monomethylether (@Dowanol PMA),
8,25	modifiziertes Siloxan/Glykol-Copolymer (@Edaplan LA 411 der Münzing Chemie GmbH, Heilbronn), 1 %ige Lösung in Butanon,
201,98	Butanon und
266,60	Ethylenglykol-monomethylether

aufgetragen und wie beschrieben getrocknet. Das Gewicht der getrockneten IR-strahlungsempfindlichen Schicht betrug 0,96 g/m<sup>2</sup>. Die auf diese Schicht aufgebrachte Silikonschicht war identisch mit der im Vergleichsbeispiel und in den Beispielen 1 bis 4.

**[0036]** Auf die IR-strahlungsempfindliche Schicht wurde dann ein Gemisch aus

23,79	eines hydroxy-terminierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von etwa 5.000 mP·s,
2,59	Tris-(methyl-ethyl-ketoximo)-vinyl-silan ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Si}[\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}_2\text{H}_5]_3$ ),
13,59	einer 1%igen Lösung von Dibutylzinnacetat in einem isoparaffinischen Kohlenwasserstoff-Gemisch mit
	einem Siedebereich von 117 bis 134 °C (Katalysator C80 der Wacker Chemie GmbH),
0,59	3-(2-Amino-ethyl)-amino-propyl-trimethoxy-silan,
177,79	eines isoparaffinischen Kohlenwasserstoff-Gemisches mit einem Siedebereich von 117 bis 134 °C
	(®Isopar E von Exxon) und
81,99	Butanon

aufgeschleudert. Die so erzeugte Schicht wurde 2 min lang bei 120 °C getrocknet. Das Gewicht der getrockneten Silikonschicht betrug danach 3,1 g/m<sup>2</sup>, die Dicke der Schicht dementsprechend etwa 3 µm.

**[0037]** Das auf diese Weise hergestellte Aufzeichnungsmaterial wurde anschließend auf die Walze eines Außentrommelbelichters aufgezogen und mit der IR-Strahlung eines Nd-YAG-Laser, der mit einer Leistung von 100 mW Strahlung einer Wellenlänge von 1064 nm emittierte und dessen Spotgröße 20 µm betrug, belichtet. Dabei wurde durch Drehen der Trommel die auf der Platte ankommende Energie auf 350 mJ/cm<sup>2</sup> eingestellt. Gleichzeitig wurde der Laser bewegt, so daß Linien in das Material geschrieben wurden. Das in dieser Weise digital bebilderte Material wurde dann in einer für die Entwicklung von Wasserlos-Druckplatten gebräuchlichen Anlage mit Wasser bei Raumtemperatur behandelt und dabei gebürstet, um in den von der Strahlung getroffenen Bereichen die IR-strahlungsempfindliche Schicht und die darüber liegenden Bereiche der Silikonschicht zu entfernen. Aus der Breite der in dem Material erzeugten Linien wurde auf die Empfindlichkeit geschlossen. Je näher die Linienbreite dem Durchmesser des zur Belichtung verwendeten Laserstrahls (20 µm) kommt, um so höher ist die Empfindlichkeit.

**[0038]** Die aus dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial erhaltene Druckform zeigte eine hohe Auflösung sowie eine hohe Stabilität beim Drucken, so daß auch höhere Druckauflagen möglich waren.



Tabelle 1

Komponente	Beispiele (V = Vergleichsbeispiel)									
	V	1	2	3	4	5	6	7	8	
Duroxyn EF 900 (60 % Xylol)	14,63	14,00	13,38	12,13	9,63	19,01	-	-	-	
Macrynal SM 540 (60 %)	-	-	-	-	-	-	19,01	-	-	
Mowital B 30 H (15 % MEK)	-	-	-	-	-	-	-	40,95	-	
Carboset 526	-	-	-	-	-	-	-	-	7,02	
Cymel 303	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,95	1,95	1,05	1,20	
Beckopox EP 301	-	0,38	0,75	1,50	3,00	5,85	5,85	3,15	3,60	
pTosOH (10 % PMA)	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,95	1,55	1,05	1,20	
Kronos 2059 - Dispersion	11,25	11,25	11,25	11,25	11,25	-	-	-	-	
Edaplan LA 411 (10 % PMA)	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,98	0,98	0,53	0,60	
Butanon	75,15	75,40	75,65	76,15	77,15	78,30	78,30	48,89	82,80	
Dowanol PMA	43,23	45,23	45,23	45,23	45,23	41,96	41,96	54,38	53,58	
Schichtgewicht (g/m <sup>2</sup> )	2,1	2,0	2,0	2,1	2,0	3,4	3,5	2,8	2,8	
Linienbreite (µm)	-)*	13,9	12,2	12,6	11,8	14,6	12,9	10,8	13,7	

)\* große Teile der Gesamtschicht werden beim Bürsten entfernt

# EP 1 031 413 B1

[0039] Erläuterungen zur Tabelle 1:

5	@Duroxyn EF 900	Epoxidharz auf der Basis von Epichlorhydrin und Bisphenol-A, verestert mit Ricinenfettsäure, 58 % Epoxidharzanteil und 42 % Fettsäuremodifizierung; dynamische Viskosität (DIN 53 015; 23 °C): 650 bis 950 mPa s; eingesetzt wurde eine 60 %ige Lösung in Xylol
10	@Macrynal SM 540	Acrylharz mit Einheiten aus (2-Hydroxy-ethyl)-acrylat oder -methacrylat, einer Hydroxylzahl (DIN 53 240) von 40 bis 50, einem Hydroxylgruppengehalt (bezogen auf Feststoff) von etwa 1,4 % und einer dynamischen Viskosität (auf 50 % mit Xylol verdünnt; DIN 53 018/ISO 3219; 23 °C) von 300 bis 550 mPa s; eingesetzt wurde eine 60 %ige Lösung in Xylol/Butylacetat (Mischungsverhältnis: 9 Gt zu 1 Gt)
15	@Mowital B 30 H	Polyvinylbutyral mit 75 bis 78 % Vinylacetal-, 1 bis 4 % Vinylacetat- und 18 bis 21 % Vinylalkohol-Einheiten
	@Carboset 526	thermoplastisches Polyacrylat (Molekulargewicht $M_w$ etwa 200.000; Säurezahl etwa 100; Glas-Übergangstemperatur $T_g$ etwa 70 °C; Hersteller: B.F. Goodrich)
	@Cymel 303	Hexamethoxymethyl-melamin
	@Beckopox EP 301	nichtmodifiziertes Epoxidharz aus Epichlorhydrin und Bisphenol-A
	@Kronos 2059	TiO <sub>2</sub> -Pigment (eingesetzt wurde eine 50 %ige Dispersion von @Duroxyn EF 900 und Kronos 2059 (1 : 1) in @Dowanol PMA)
20	pTsOH	para-Toluolsulfonsäure
	MEK	Methylethylketon (= Butanon)

Beispiele 9 bis 18:

[0040] Auf eine entfettete walzblankte Aluminiumplatte mit einer Dicke von 0,3 mm wurden die in Tabelle 2 (die Zahlenangaben darin sind Gt) beschriebenen Gemische aufgeschleudert. Die so aufgetragene Beschichtung wurde wiederum für 2 min im Umluftschrank bei 120 °C getrocknet.

[0041] Auf die getrocknete Grundierschicht wurde anschließend eine Mischung aus

30	1,57	Nitrocellulose (enthält 18 % Dibutylphthalat als Weichmacher; Walsroder NC-Chips E 950 von Wolff Walsrode AG),
	2,75	Polyisocyanat-Vernetzer (etwa 31 % NCO-Gruppen; @Desmodur VKS 20F der Bayer AG), 20 %ige Lösung in Butanon,
35	59,08	einer Dispersion aus 6,20 g LCF (Low Color Furnace)-Ruß (Spezialschwarz 250 von Degussa), 2,66 g Nitrocellulose (Walsroder NC-Chips E 950) und 50,18 g Ethylenglykol-monomethylether (@Dowanol PMA),
	5,50	modifiziertes Siloxan/Glykol-Copolymer (@Edaplan LA 411 der Münzing Chemie GmbH, Heilbronn), 1 %ige Lösung in Butanon,
40	207,96	Butanon und
	273,22	Ethylenglykol-monomethylether

aufgebracht und 2 min bei 120 °C im Umluftschrank getrocknet. Die IR-strahlungsempfindliche Schicht hatte danach ein Gewicht von 0,50 g/m<sup>2</sup>.

[0042] Auf die IR-strahlungsempfindliche Schicht wurde dann ein Gemisch aus

50	36,44	eines hydroxy-terminierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von etwa 6.000 mP·s (CDS 6T der Wacker Chemie GmbH),
	2,56	Tris-(methyl-ethyl-ketoximo)-vinyl-silan ( $H_2C=CH-Si[-O-N=C(CH_3)-C_2H_5]_3$ ),
	20,00	einer 1%igen Lösung von Dibutylzinnacetat in einem isoparaffinischen Kohlenwasserstoff-Gemisch mit einem Siedebereich von 117 bis 134 °C (@Isopar E von Exxon),
	0,80	3-(2-Amino-ethyl)-amino-propyl-trimethoxy-silan,
	302,20	eines isoparaffinischen Kohlenwasserstoff-Gemisches mit einem Siedebereich von 117 bis 134 °C (@Isopar E von Exxon) und
55	138,00	Butanon

aufgeschleudert. Die so erzeugte Schicht wurde 1 min lang bei 120 °C getrocknet. Das Gewicht der getrockneten

**EP 1 031 413 B1**

Silikonschicht betrug 2,2 g/m<sup>2</sup>.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2

Komponente	Beispiele									
	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Duroxyn EF 900 (60 % Xylol)	22,00	7,33	7,33	7,33	7,33	7,33	7,33	7,33	7,33	7,33
Beckopox EP 301	6,27	6,27	6,27	6,27	6,27	6,27	6,27	6,27	6,27	6,27
Cymel 303	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20
pTosOH (10 % PMA)	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20	2,20
Kronos 2310-Disp. (50 %)	--	17,60	--	--	--	--	--	--	--	--
Kronos 2059-Disp. (50 %)	--	--	17,60	--	--	--	--	--	--	--
Alcoa P 807-Disp. (50 %)	--	--	--	17,60	--	--	--	--	--	--
Alcoa P 808-Disp. (50 %)	--	--	--	--	17,60	--	--	--	--	--
Tosoh TZ-O-Disp. (50 %)	--	--	--	--	--	17,60	--	--	--	--
Tosoh TZ-3Y-Disp. (50 %)	--	--	--	--	--	--	17,60	--	--	--
Tosoh TZ-8Y-Disp. (50 %)	--	--	--	--	--	--	--	17,60	--	--
Aerosil R972-Disp. (30 %)	--	--	--	--	--	--	--	--	29,33	--
Kronos 2044-Disp. (40 %)	--	--	--	--	--	--	--	--	--	22,00
Edaplan LA 411 (10 % PMA)	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10
Butanon	106,80	106,80	106,80	106,80	106,80	106,80	106,80	106,80	106,80	106,80
Dowanol PMA	59,43	56,50	56,50	56,50	56,50	56,50	56,50	56,50	44,76	52,10
Schichtgewicht (g/m <sup>2</sup> )	2,51	2,51	2,36	2,43	2,33	2,56	2,28	2,36	2,60	2,38

# EP 1 031 413 B1

[0043] Erläuterungen zur Tabelle 2:

@Alcoa P 807/808	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pigment der Alcoa Chemie GmbH
@Tosoh TZ-OITZ-3Y/TZ-8Y	ZrO <sub>2</sub> -Pigment der Tosoh Corporation/Japan
@Aerosil R 972	SiO <sub>2</sub> -Pigment der Degussa AG

Beispiel 19:

[0044] Auf eine entfettete walzblankte Aluminiumplatte mit einer Dicke von 0,3 mm wurde eine Mischung aus

666,00 g	@Beckopox EP 301 (75 %ig in Xylol),
810,00 g	@Beckopox EP 301,
270,00 g	@Cymel 303,
270,00 g	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure (10 %ig in Ethylenglykol-monomethylether),
2160,00 g	TiO <sub>2</sub> -Pigment (@Kronos 2310; 50 %ig in Ethylenglykol-monomethylether),
135,00 g	modifiziertes Siloxan/Glykol-Copolymer (@Edaplan LA 411; 10 %ig in Ethylenglykol-monomethylether),
9180,00 g	Butanon und
4509,00 g	Ethylenglykol-monomethylether

aufgeschleudert. Die so aufgetragene Beschichtung wurde 2 min lang im Umluftschrank bei 120 °C getrocknet. Die Schicht hatte danach ein Gewicht von 3,16 g/m<sup>2</sup>.

[0045] Auf die so hergestellte Grundierschicht wurde anschließend eine Mischung aus

3,3g	Nitrocellulose (enthält 18 % Dibutylphthalat als Weichmacher, Walsroder NC-Chips E 950 von Wolff Walsrode AG),
1,1g	Hexamethoxymethyl-melamin (@Cymel 301; 20 %ige Lösung in Butanon),
0,4g	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure (10 %ig in Butanon),
0,9g	eines IR-absorbierenden Farbstoffs mit einem Absorptionsmaximum bei etwa 820 nm (@PRO-JET 830 von Zeneca Specialist Colours),
2,2g	modifiziertes Siloxan/Glykol-Copolymer (@Edaplan LA 411 der Münzing Chemie GmbH, Heilbronn), 1 %ige Lösung in Butanon,
83,7g	Butanon und
58,2g	Ethylenglykol-monomethylether

aufgebracht und 2 min bei 120 °C im Umluftschrank getrocknet. Die IR-strahlungsempfindliche Schicht hatte danach ein Gewicht von 1,01 g/m<sup>2</sup>.

[0046] Auf die IR-strahlungsempfindliche Schicht wurde dann ein Gemisch aus

27,7g	eines hydroxy-terminierten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von etwa 5.000 mP·s,
2,9g	Tris-(methyl-ethyl-ketoximo)-vinyl-silan,
15,7g	einer 1%igen Lösung von Dibutylzinnacetat in einem isoparaffinischen Kohlenwasserstoff-Gemisch mit einem Siedebereich von 117 bis 134 °C (Katalysator C 80 der Wacker Chemie GmbH),
0,6g	3-(2-Amino-ethyl)-amino-propyl-trimethoxy-silan,
277,3g	eines isoparaffinischen Kohlenwasserstoff-Gemisches mit einem Siedebereich von 117 bis 134 °C (@Isopar E von Exxon) und
125,5g	Butanon

aufgeschleudert. Die auf diese Weise erzeugte Schicht wurde dann 1 min lang bei 120 °C getrocknet. Das Gewicht der getrockneten Silikonschicht betrug 2,51 g/m<sup>2</sup>.

[0047] Das in dieser Weise hergestellte Aufzeichnungsmaterial wurde auf einem Außentrommelbelichter (40 Umdrehungen pro Minute) der Strahlung von IR-Laserdioden (830 nm; Leistung von 10 Watt) ausgesetzt und ergab nach wasserunterstützter mechanischer Entfernung der ablatierten Schichtreste ein scharfes Bild hoher Auflösung.

**Patentansprüche**

1. IR-strahlungsempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit, in der Reihenfolge wie angegeben, einem Träger, einer Grundierschicht, einer IR-absorbierenden Schicht und einer Silikonschicht, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Grundierschicht eine Mischung enthält aus einem nichtmodifizierten Epoxidharz, einem weiteren organischen Polymer, das funktionelle Gruppen aufweist, und einem Vernetzer, der mit dem nichtmodifizierten Epoxidharz und den funktionellen Gruppen des organischen Polymers reagiert.
2. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet, daß** die funktionellen Gruppen des organischen Polymers Hydroxy- und/oder Carboxygruppen sind.
3. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das funktionelle Gruppen aufweisende organische Polymer ein fettsäuremodifiziertes, offen- oder lufttrocknendes Epoxidharz, ein teilweise acetalisierter Polyvinylalkohol oder ein Hydroxygruppen enthaltendes Acrylharz ist.
4. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Anteil des nichtmodifizierten Epoxidharzes 2,0 % bis 94,0 Gew.-%, bevorzugt 2,5 bis 80,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 49,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der Grundierschicht, beträgt.
5. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Gewichtsverhältnis von nichtmodifiziertem Epoxidharz zu dem weiteren organischen Polymer mit funktionellen Gruppen im Bereich von 1 : 36 bis 89 : 1, bevorzugt im Bereich von 1 8 bis 8 : 1, liegt.
6. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Anteil des Vernetzers 5 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der Grundierschicht, beträgt.
7. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Grundierschicht feinverteilt Pigmente, bevorzugt anorganische Pigmente, enthält.
8. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** die anorganischen Pigmente  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{ZrO}_2$ - oder  $\text{TiO}_2$ - Pigmente sind.
9. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Anteil der Pigmente 1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der Grundierschicht, beträgt.
10. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Träger eine entfettete, walzblanke oder in einfachen Verfahren vorbehandelte Platte oder Folie aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung ist.
11. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die IR-absorbierende Schicht a) eine Komponente, die IR-Strahlungsenergie in Wärme umwandelt, b) ein polymeres Bindemittel, das unter der Einwirkung der aus der IR-Strahlung umgewandelten Wärme thermisch abgebaut oder zersetzt wird, und c) ein vernetzbares Harz und/oder ein Vernetzungsmittel, enthält.
12. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Gewicht der IR-strahlungsempfindlichen Schicht bei 0,1 bis 4,0 g/m<sup>2</sup>, bevorzugt 0,2 bis 3,0 g/m<sup>2</sup>, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 g/m<sup>2</sup>, beträgt.
13. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Silikonschicht einen Kondensations-Silikonkautschuk umfaßt.
14. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Gewicht der Silikonschicht 1,0 bis 5,0 g/m<sup>2</sup>, bevorzugt von 1,2 bis 3,5 g/m<sup>2</sup>, besonders bevorzugt 1,5 bis 3,0 g/m<sup>2</sup>, beträgt.

15. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** sich auf der Silikonschicht eine Kunststoffolie, bevorzugt eine Polyethylenfolie, befindet.

16. Verfahren zur Herstellung einer Druckform für den wasserlosen Offsetdruck, **dadurch gekennzeichnet, daß** ein Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 mit IR-Strahlung, bevorzugt mit IR-Laserstrahlung, bildmäßig bestrahlt und anschließend mit Wasser oder einer wäßrigen Lösung von den ablatierten Schichtbestandteilen befreit wird.

#### Claims

1. A recording material which is sensitive to IR radiation and comprises, in the order given, a substrate, a primer layer, an IR-absorbing layer and a silicone layer, wherein the primer layer contains a mixture of an unmodified epoxy resin, a further organic polymer which has functional groups, and a crosslinking agent which reacts with the unmodified epoxy resin and the functional groups of the organic polymer.

2. Recording material according to claim 1, wherein the functional groups of the organic polymer are hydroxyl and/or carboxyl groups.

3. Recording material according to claim 1 or 2, wherein the organic polymer having functional groups is a fatty acid-modified, oven-drying or air-drying epoxy resin, a partially acetalated polyvinyl alcohol or an acrylic resin containing hydroxyl groups.

4. Recording material according to any of claims 1 to 3, wherein the amount of the unmodified epoxy resin is from 2.0 to 94.0% by weight, preferably from 2.5 to 80.0% by weight, more preferably from 2.5 to 49.0% by weight, based in each case on the total weight of the nonvolatile components of the primer layer.

5. Recording material according to any of claims 1 to 4, wherein the weight ratio of unmodified epoxy resin to the further organic polymer having functional groups is in the range of from 1:36 to 89:1, preferably in the range of from 1:8 to 8:1.

6. Recording material according to claim 5, wherein the amount of the crosslinking agent is from 5 to 35% by weight, preferably from 10 to 30% by weight, based in each case on the total weight of the nonvolatile components of the primer layer.

7. Recording material according to any of claims 1 to 6, wherein the primer layer contains finely divided pigments, preferably inorganic pigments.

8. Recording material according to claim 7, wherein the inorganic pigments are  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  or  $\text{TiO}_2$  pigments.

9. Recording material according to claim 7 or 8, wherein the amount of the pigments is from 1 to 40% by weight, preferably from 5 to 30% by weight, based in each case on the total weight of the nonvolatile components of the primer layer.

10. Recording material according to any of claims 1 to 9, wherein the substrate is a degreased plate or foil of aluminium or an aluminium alloy, which has been bright rolled or pretreated in simple processes.

11. Recording material according to any of claims 1 to 6, wherein the IR-absorbing layer contains a) a component which converts the IR radiant energy into heat, b) a polymeric binder which undergoes thermal degradation or decomposition under the action of the heat generated from the IR radiation and c) a crosslinking resin and/or a crosslinking agent.

12. Recording material according to any of claims 1 to 11, wherein the weight of the IR sensitive layer is from 0.1 to 4.0 g/m<sup>2</sup>, preferably from 0.2 to 3.0 g/m<sup>2</sup>, more preferably from 0.5 to 1.5 g/m<sup>2</sup>.

13. Recording material according to any of claims 1 to 12, wherein the silicone layer comprises an unvulcanized condensation silicone rubber.

## EP 1 031 413 B1

14. Recording material according to any of claims 1 to 13, wherein the weight of the silicone layer is from 1.0 to 5.0 g/m<sup>2</sup>, preferably from 1.2 to 3.5 g/m<sup>2</sup>, more preferably from 1.5 to 3.0 g/m<sup>2</sup>.
15. Recording material according to any of claims 1 to 14, wherein a plastic film, preferably a polyethylene film, is present on the silicone layer.
16. A process for the production of a printing plate for waterless offset printing, wherein a recording material as claimed in one or more of claims 1 to 15 is exposed imagewise to IR radiation, preferably to IR laser radiation, and is then freed from the ablated layer components by means of water or an aqueous solution.

### Revendications

1. Matériau d'enregistrement sensible au rayonnement infrarouge comprenant dans l'ordre indiqué un support, une couche de fond, une couche absorbant les rayons infrarouges et une couche de silicone, **caractérisé en ce que** la couche de fond contient un mélange d'une résine époxyde non modifiée, un polymère organique additionnel, qui possède des groupes fonctionnels, et un agent de réticulation, qui réagit avec la résine époxyde non modifiée et les groupes fonctionnels du polymère organique.
2. Matériau d'enregistrement selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** les groupes fonctionnels du polymère organique sont des groupes hydroxyle et/ou carboxyle.
3. Matériau d'enregistrement selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le polymère organique possédant des groupes fonctionnels est une résine époxyde séchant à l'étuve ou à l'air modifiée par un acide gras, un alcool polyvinylique partiellement acétalisé ou une résine acrylique contenant des groupes hydroxyle.
4. Matériau d'enregistrement selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la fraction de la résine époxyde non modifiée s'élève de 2,0 à 94,0% en poids, de préférence de 2,5 à 80,0% en poids, de manière particulièrement préférée de 2,5 à 49,0% en poids, rapportés au poids total des constituants non volatils de la couche de fond.
5. Matériau d'enregistrement selon une ou plusieurs des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** le rapport pondéral entre la résine époxyde non modifiée et le polymère organique additionnel, qui possède des groupes fonctionnels, se situe dans la plage de 1:36 à 89:1, de préférence dans la plage de 1:8 à 8:1.
6. Matériau d'enregistrement selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** la fraction du réticulant s'élève de 5 à 35% en poids, de préférence de 10 à 30% en poids, rapportés au poids total des constituants non volatils de la couche de fond.
7. Matériau d'enregistrement selon une ou plusieurs des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la couche de fond contient des pigments finement divisés, de préférence des pigments inorganiques.
8. Matériau d'enregistrement selon la revendication 7, caractérisé en ce les pigments inorganiques sont des pigments de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> ou de TiO<sub>2</sub>.
9. Matériau d'enregistrement selon la revendication 7 ou 8, **caractérisé en ce que** la fraction des pigments s'élève de 1 à 40% en poids, de préférence de 5 à 30% en poids, rapportés au poids total des constituants non volatils de la couche de fond.
10. Matériau d'enregistrement selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** le support est une plaque ou feuille dégraissées en aluminium ou en alliage d'aluminium laminées à blanc ou prétraitées conformément à un procédé simple.
11. Matériau d'enregistrement selon une ou plusieurs des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la couche absorbant les rayons infrarouges contient a) a) un constituant qui transforme l'énergie de rayonnement infrarouge en chaleur, b) un liant polymère, qui est dégradé ou décomposé thermiquement sous l'effet de la chaleur transformée provenant du rayonnement infrarouge et c) une résine réticulable et/ou un agent de réticulation.



EP 1 031 413 B1

12. Matériau d'enregistrement selon une ou plusieurs des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** le poids de la couche sensible au rayonnement infrarouge s'élève de 0,1 à 4,0 g/m<sup>2</sup>, de préférence de 0,2 à 3,0 g/m<sup>2</sup>, de manière particulièrement préférée de 0,5 à 1,5 g/m<sup>2</sup>.

5 13. Matériau d'enregistrement selon une ou plusieurs des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** la couche de silicone comprend un caoutchouc silicone de condensation non vulcanisé.

10 14. Matériau d'enregistrement selon une ou plusieurs des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** la poids de la couche de silicone s'élève de 1,0 à 5,0 g/m<sup>2</sup>, de préférence de 1,2 à 3,5 g/m<sup>2</sup>, de manière particulièrement préférée de 1,5 à 3,0 g/m<sup>2</sup>.

15 15. Matériau d'enregistrement selon une ou plusieurs des revendications 1 à 14, **caractérisé en ce qu'une** pellicule de matière plastique, de préférence une pellicule de polyéthylène, se trouve sur la couche de silicone.

20 16. Procédé pour la confection de plaques d'impression offset sans eau, **caractérisé en ce qu'un** matériau d'enregistrement selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 est exposé selon une image au rayonnement infrarouge, de préférence au rayonnement laser infrarouge, et ensuite débarrassé des constituants de couche ablatés avec de l'eau ou à l'aide d'une solution aqueuse.

25

30

35

40

45

50

55